



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 27 995 A 1**

⑤① Int. Cl.7:  
**C 07 C 29/14**  
C 07 C 45/50  
C 07 C 45/80

②① Aktenzeichen: 102 27 995.0  
②② Anmeldetag: 22. 6. 2002  
④③ Offenlegungstag: 25. 9. 2003

DE 102 27 995 A 1

⑥⑤ Innere Priorität:  
102 11 652. 0 15. 03. 2002  
⑦① Anmelder:  
Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:  
Tötsch, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE;  
Arnoldi, Detlef, Dr., 45770 Marl, DE; Kaizik, Alfred,  
Dipl.-Chem. Dr., 45772 Marl, DE; Trocha, Martin,  
Dipl.-Ing. Dr., 45136 Essen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen  
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen, Abtrennen des Katalysators und anschließende Hydrierung, wobei nach der Abtrennung des Katalysators und vor der Hydrierung der Aldehyde eine Extraktion durchgeführt wird.

DE 102 27 995 A 1

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators, Abtrennen des Katalysators und anschließende Hydrierung, wobei zur Entfernung von Katalysator-Restgehalten vor der Hydrierung eine Extraktion durchgeführt wird.

[0002] Höhere Alkohole, insbesondere solche mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen, können bekanntlich durch katalytische Hydroformylierung (auch als Oxoreaktion bezeichnet) der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Olefine und durch anschließende Hydrierung der gebildeten Aldehyde hergestellt werden. Die Alkohole können als Lösemittel oder als Vorstufe für Detergenzien oder Weichmacher genutzt werden.

[0003] Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sind in der Literatur in großer Zahl bekannt.

[0004] In EP 0 562 451 und EP 0 646 563 wird die Hydroformylierung von 1- und 2-Buten enthaltenden Mischungen beschrieben, wobei in der ersten Stufe das 1-Buten in einer heterogenen Reaktion, also in einem Mehrphasensystem, gegebenenfalls unter Zusatz eines Phasentransferreagenz oder Lösungsvermittlers umgesetzt wird und in der zweiten Stufe ein homogen gelöster Katalysator zum Einsatz kommt. Gemäß EP 0 562 451 werden in beiden Stufen Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, während nach EP 0 646 563 in der ersten Stufe Rhodium- und in der zweiten Stufe Kobaltkatalysatoren verwendet werden. Nach EP 0 562 451 wird das in der ersten Stufe nicht umgesetzte Olefin, vorwiegend 2-Buten, in einer zweiten Stufe in homogener Phase und in Gegenwart von Rhodium als Katalysator hydroformyliert. In EP 0 646 563 wird diese Arbeitsweise dahingehend präzisiert, dass die in der ersten Stufe nicht umgesetzten Olefine gasförmig, zusammen mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff und durch Hydrierung entstandenem Butan, den Reaktor verlassen, d. h. es wird eine Zwischenabtrennung der Olefine durchgeführt. Das abgetrennte Gas wird, gegebenenfalls nach Komprimierung, in die zweite Hydroformylierungsstufe geführt.

[0005] In GB 1 387 657 wird eine zweistufige Hydroformylierung beschrieben, bei der das Reaktionsprodukt der ersten Stufe gasförmig ausgetragen wird und nach Auskondensation der Aldehyde bzw. Alkohole das Abgas der ersten Stufe, das nicht umgesetzte Olefine enthält, zum einen Teil in die erste Stufe zurückgeführt und zum anderen Teil in einen zweiten Reaktor geleitet wird.

[0006] Eine weitere Variante einer zweistufigen Hydroformylierung ist in DE 32 32 557 beschrieben. In der ersten Stufe werden die Olefine unter Verwendung eines Kobaltkatalysators mit Umsätzen von 50 bis 90% hydroformyliert, der Kobaltkatalysator vom Reaktionsgemisch abgetrennt und die gebildeten Aldehyde zusammen mit den nicht umgesetzten Olefinen in eine zweite Hydroformylierungsstufe eingebracht. Der hier eingesetzte ligandmodifizierte Kobaltkatalysator bewirkt nicht nur die Hydroformylierung der Olefine, sondern gleichzeitig eine Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen.

[0007] In DE 10 03 4360.0 wird ein Verfahren zur mehrstufigen Kobalt- oder Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen zu Alkoholen und/oder Aldehyden beschrieben, wobei die Olefine

- a) in einem Hydroformylierungsschritt bis zu einem Umsatz von 20 bis 98% hydroformyliert werden,
- b) der Katalysator aus dem so erhaltenen flüssigen Reaktorausstrag entfernt wird,
- c) das so erhaltene flüssige Hydroformylierungsge-

misch in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Olefine und Paraffine und eine Sumpffraktion, enthaltend Aldehyde und/oder Alkohole getrennt wird,

d) die in der Leichtsiederfraktion enthaltenden Olefine in weiteren Verfahrensstufen, umfassend die Verfahrensschritte a, b und c umgesetzt werden

und die Sumpffractionen der Verfahrensschritte c) aller Verfahrensstufen vereinigt werden.

[0008] Bevorzugt wird dieses Verfahren so ausgeübt, dass der flüssige Reaktorausstrag der Hydroformylierungsschritte a) eine homogene Flüssigphase ist. Die Kobalt- oder Rhodium-Katalysatoren werden bevorzugt so eingesetzt, dass sie homogen im flüssigen Reaktorausstrag der Hydroformylierungsschritte a) gelöst sind.

[0009] In DE 198 42 368 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von höheren Oxo-Alkoholen aus Gemischen isomerer Olefine mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen durch zweistufige Hydroformylierung in Gegenwart eines Kobalt- oder Rhodium-Katalysators bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck beschrieben, bei dem man das Reaktionsgemisch der ersten Hydroformylierungsstufe selektiv hydriert, das Hydrierungsgemisch in einer Destillation in rohen Alkohol und überwiegend aus Olefinen bestehende Leichtsieder trennt, diese in die zweite Hydroformylierungsstufe führt, das Reaktionsgemisch der zweiten Hydroformylierungsstufe wiederum selektiv hydriert, das Hydrierungsgemisch in einer Destillation in rohen Alkohol und Leichtsieder trennt, den rohen Alkohol durch Destillation auf reinen Alkohol aufarbeitet und zumindestens einen Teil der Leichtsieder zur Ausschleusung gesättigter Kohlenwasserstoffe abzieht.

[0010] Die in der organischen Phase verbleibende Restmenge an Kobalt-Katalysator liegt in der Regel bei weniger 5 ppm Kobalt (gerechnet als Metall). Diese Kobaltrestmengen können mit der Betriebszeit negative Auswirkungen sowohl auf die Hydrierung als auch auf die destillative Aufarbeitung haben.

[0011] Es wurde festgestellt, dass die eingesetzten Hydrierkatalysatoren mit der Betriebszeit durch die Kobaltrestgehalte in der organischen Phase deaktiviert werden. Es wurden insbesondere bei längerem Betrieb Kobaltablagerung auf der Katalysatoroberfläche beobachtet.

[0012] Neben der Katalysatordesaktivierung wird durch die Kobaltablagerungen auch die Hydrodynamik und der Stoff und/oder Wärmetransport im Hydrierreaktor beeinträchtigt.

[0013] In EP 1 057 803 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen oder Olefingemischen offenlegt. Dabei wird in der ersten Reaktionsstufe das Einsatzolefin in Gegenwart eines Kobaltkatalysators zu 50 bis 90% hydroformyliert. Nach der Abtrennung des Katalysators werden vom Reaktionsaustag die nicht umgesetzten Olefine destillativ abgetrennt und die abgetrennten Olefine im zweiten Hydroformylierungsreaktor umgesetzt. Die Hydroformylierungsprodukte aus beiden Stufen können zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. In beiden Reaktionsstufen wird als Katalysator  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  eingesetzt, der außerhalb der Hydroformylierungsreaktoren erzeugt wird. Aus dem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung wird vor Weiterverarbeitung durch Extraktion mit einer Base der Kobaltkatalysator entfernt.

[0014] In den meisten aus der Literatur bekannten, kobaltkatalysierten Hydroformylierungsverfahren wird der Kobaltkatalysator ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) nach dem Hydroformylierungsschritt oxidativ zerstört. Dies erfolgt in der Regel durch Umsetzen des Hydroformylierungsaustags mit Luft in Gegenwart einer wässrigen Phase, wobei die so er-

zeugten Kobalt-II-Salze in die wässrige Phase extrahiert werden. Die Abtrennung der wässrigen Phase erfolgt z. B. durch Dekantieren in einem Phasentrennbehälter oder in anderen dafür geeigneten Einrichtungen. Die organische Phase wird nach Abtrennung von der wässrigen Phase einer katalytischen Hydrierung zugeführt.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, innerhalb eines Hydroformylierungsprozesses von Olefinen, den Kobaltgehalt der organischen Phase, die der abschließenden Hydrierung zugeführt wird, zu senken.

[0016] Überraschender Weise konnte der Kobaltgehalt der Aldehyd-haltigen Fraktion, die zum gewünschten Alkohol hydriert wird, durch einen einfachen Extraktionsschritt mit einer wasserenthaltenden Flüssigkeit auf nahezu unschädliche, geringe Restgehalte reduziert werden.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte

- a) Kobalt-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,
- b) Behandlung des Hydroformylierungsgemisches mit Sauerstoff-haltigen Gasen in Gegenwart von sauren, wässrigen Kobalt(II)-salzlösungen,
- c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Kobaltsalze enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Aldehyde enthaltende organische Phase,
- d) Hydrierung der Aldehyd-haltigen organischen Phase,

dadurch gekennzeichnet, dass

[0018]

- e) die organische Phase aus c) mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

[0019] In einer Verfahrensvariante wird mindestens ein weiterer Schritt f) durchlaufen, mit einer vollständigen oder teilweisen destillativen Auftrennung der organischen Phase aus b) in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehyd-haltige Sumpffraktion, wobei in Schritt e) die organische Phase und/oder die Aldehyd-haltige Sumpffraktion mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren kann eine oder mehrere Stufen umfassen, die jeweils die Schritte a), b), c), d) und e) bzw. die Schritte a), b), c) und e) mit einem gemeinsamen Verfahrensschritt d), umfassen. Optional erfolgt Schritt f) in jeder Stufe oder gemeinsam für alle Stufen.

[0021] Wird das erfindungsgemäße Verfahren einstufig ausgeführt, so kann die in Schritt c) abgetrennte organische Phase ganz oder teilweise entweder in den Verfahrensschritt d) oder f) geführt werden. Bevorzugt wird die organische Phase nur teilweise weitergeführt, um so einen Auslass für die sich sonst anreichernde aliphatischen Verbindungen zu schaffen.

[0022] In diesen Verfahrensvarianten wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt mit 2, 3 oder 4 Stufen durchlaufen.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bzgl. jeder Verfahrensstufe und jedes Verfahrensschritts kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt werden alle Verfahrensschritte kontinuierlich durchgeführt. Es sind mehrere Verfahrensvarianten möglich.

[0024] In dieser Verfahrensvariante werden mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt f) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet und die in den Schritten f) aller Reaktionsstufen abgetrennten Aldehyd-haltigen Sumpffractionen in einem gemeinsamen Schritt d) hydriert werden. In dieser Verfahrensvariante werden daher die Schritte a), b), c) und f) sukzessive durchlaufen und nur die Hydrierung der Aldehydfraktion d) erfolgt gemeinsam für alle Reaktionsstufen.

[0025] Das Verfahren nach Variante 1 ist als Blockschema in Fig. 1 wiedergegeben. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder Kobaltkatalysator und Wasser eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird entspannt, und das entspannte Hydroformylierungsgemisch nach der mit wässriger, saurer Kobalt(II)-salzlösung und Luft durchgeführten Entkobaltung 7 in der ersten Katalysatorabtrennung 8 von Kobaltverbindungen 4 befreit. Das Entspannungsgas, d. h. nicht verbrauchtes Synthesegas, wird vor der Katalysatorabtrennung 8 mit Leitung 6 abgezogen. Die Kobaltsalze enthaltende wässrige Phase wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt. Mit Katalysator seien hier auch Vorstufen von Katalysatoren, z. B. Kobalt(II)salzlösungen, bezeichnet. Die vom Katalysator befreite organische Phase 9 wird in einer Trennstufe 10 in eine Kohlenwasserstofffraktion 11, die überwiegend aus nicht umgesetzten Olefinen besteht, und Rohaldehyd 12 getrennt. Die Leichtsieder 11, Synthesegas 13 und eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder ein bereits gebildeter Kobaltkatalysator und Wasser 16 werden in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 eingebracht. Das Hydroformylierungsgemisch 14 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 wird wiederum entspannt, und das Entspannungsgas 17 nach der Entkobaltung 18 abgezogen. Das entspannte Hydroformylierungsgemisch 14 wird nach der zweiten Entkobaltungsstufe 18 in der zweiten Katalysatorabtrennung 19 vom Katalysator befreit, der wiederum, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 zurückgeführt wird (16). Das entkatalysierte Hydroformylierungsgemisch 19 kann in der Trennstufe 20 in eine Kohlenwasserstofffraktion 21, die überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, und Rohaldehyd 22 aufgetrennt werden. Gegebenenfalls kann ein Teil der Kohlenwasserstofffraktion 21 in den Reaktor 12 zurückgeführt werden (Leitung in Fig. 1 nicht gezeichnet).

[0026] Eine weitere Ausgestaltung dieser Verfahrensvariante besteht darin, dass das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 19 ohne Auftrennung in der Trennstufe 20 zusammen mit dem Rohaldehyd 12 aus der ersten Hydroformylierungsstufe der Hydrierung 23 zugeführt wird (Leitung 25). Die Rohaldehyde 12 und 22 bzw. 12 und 25 werden im Hydrierreaktor 23 mit Wasserstoff zu dem Rohalkohol 24 hydriert, der optional in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden kann.

[0027] Die erfindungsgemäße Extraktion der organischen Phasen bzw. der Aldehyd-haltigen Fraktionen ist an einer oder mehreren Stellen dieser Verfahrensvariante möglich.

1. Zwischen der ersten Katalysatorabtrennung (8) und der ersten Destillation (10) in der Extraktionskolonne

26.

2. Nach der ersten Destillation (10) und der Hydrierstufe (23) in der Extraktionskolonne (28).

3. Zwischen der zweiten Katalysatorabtrennung (19) und der zweiten Destillation (20) im Extraktionsreaktor (30) und/oder

4. nach der zweiten Destillation (20) und der Hydrierstufe (23) im Extraktionsreaktor (32).

[0028] Die Zuführung des Extraktionsmittels erfolgt durch die Leitungen (27), (29), (31) und/oder (33).

[0029] Die durch den Extraktionsvorgang erhaltenen Kobalt-haltigen Extraktionsflüssigkeiten können ausgeschleust (34) oder gegebenenfalls nach Aufkonzentrieren wieder in den Katalysatorkreislauf zurückgeführt werden (35). In Fig. 1 ist die weitere Verarbeitung der Kobalt-haltigen Extraktionsflüssigkeit exemplarisch an der Extraktionsstufe 26 gezeigt. Eine analoge Rückführung ist auch für die Extraktionsstufen 28, 30 und/oder 32 möglich.

[0030] In dieser Ausführungsform der Erfindung weist jede Verfahrensstufe einen Hydroformylierungsschritt a), eine Entkobaltung b), einen Katalysatorabtrennungsschritt c) und einen Trennschritt f) auf, mit der Maßgabe, dass der in c) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung in den Hydroformylierungsschritt a) der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt wird.

[0031] Optional kann diese Verfahrensvariante auch so durchgeführt werden, dass die letzte Verfahrensstufe keinen Trennschritt f) aufweist.

#### Variante 2

[0032] In dieser Verfahrensvariante werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt f) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und der organische Auszug der Schritte c) beider Stufen in den Schritt f) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden. Hier weist jede Reaktionsstufe einen Hydroformylierungsschritt a), einen Entkobaltungsschritt b) und einen Katalysatorabtrennungsschritt c) auf, wobei die abgetrennte Katalysatorphase in den jeweiligen Hydroformylierungsschritt zurückgeleitet wird. Die abgetrennte organische Phase wird in einem für beide Reaktionsstufen gemeinsamen Trennschritt f) in eine Leichtsiederfraktion und eine Aldehyd-haltigen Subfraktion getrennt. Die so erhaltene Leichtsiederfraktion wird in den Hydroformylierungsschritt a) der zweiten Reaktionsstufe, die abgetrennte Sumpffraktion in einem gemeinsamen Hydrier-schritt d) geleitet.

[0033] Das Blockschema dieser Verfahrensvariante ist in Fig. 2 dargestellt. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder Kobaltkatalysator zusammen mit Wasser eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird entspannt, und das entspannte Hydroformylierungsgemisch nach der mit wässriger, saurer Kobalt(II)-salzlösung und Luft durchgeführten Entkobaltung 7 in der ersten Katalysatorabtrennung 8 von Kobaltverbindungen 4 befreit. Das Spannungsgas, d. h. nicht verbrauchtes Synthesegas, wird vor der Katalysatorabtrennung 8 mit Leitung 6 abgezogen. Die Kobaltsalze enthaltende wässrige Phase wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt. Die entkobaltete organische Phase 9 wird in die Trennstufe 10 geleitet. Dort wird sie zusammen mit dem entkobalteten Hydroformylierungsgemisch 20 aus dem

zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 in eine Fraktion 11, die die nicht umgesetzten Olefine und inerte Paraffine enthält, und Rohaldehyd 21 getrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 11 wird, nach Ausschleusung eines Teilstroms 12 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffine) und sonstigen, nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 13 sowie einer wässrigen Lösung einer Kobaltverbindung oder einem Gemisch aus Kobaltkatalysator und Wasser 19 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 geführt. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 15 wird entspannt, das Entspannungsgas 16 nach der Entkobaltung 17 abgezogen, und das entspannte Hydroformylierungsgemisch nach einer Entkobaltung 17 in der zweiten Katalysatorabtrennung 18 vom Katalysator 19 befreit, der, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 zurückgeführt wird. Das entkobaltete zweite Hydroformylierungsgemisch 20 wird mit dem Hydroformylierungsgemisch 9 der ersten Stufe, wie bereits erwähnt, in die Trennstufe 10 eingespeist. Der Rohaldehyd 21 wird in der Hydriereinheit 22 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 23 hydriert werden. Dieser Alkohol kann in einer nicht dargestellten Destillation auf den reinen Alkohol aufgearbeitet werden. In dieser Verfahrensvariante ist die zusätzliche Extraktion des Reaktions-schritt e) zwischen der ersten Katalysatorabtrennung (8) und der destillativen Auftrennung (10) im Extraktor (24) mit dem Zulauf (25) und/oder nach der Destillationsstufe (10) und vor der Hydrierstufe (22) im Extraktor (26) mit dem Zulauf (27) möglich.

[0034] Auch in dieser Variante können die Kobalt-haltigen Extraktionswässer aus den Extraktionsstufen entweder ausgeschleust (28) oder in den Katalysatorkreislauf zurückgeführt werden (29). Fig. 2 zeigt dies exemplarisch für die Extraktionsstufe 24.

[0035] Diese Ausführungsform der Erfindung weist für jede Verfahrensstufe einen Hydroformylierungsschritt a), eine Entkobaltungsstufe b) sowie einen Katalysatorabtrennungsschritt c) auf, wobei die vereinigten flüssigen Hydroformylierungsgemische, in einem gemeinsamen Destillationsschritt f) in Leichtsieder- und Sumpffraktion getrennt werden, mit der Maßgabe, dass der in den Schritten b) und c) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung in den Hydroformylierungsschritt a) der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt wird.

#### Variante 3

[0036] In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt f) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b), c) und d) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden. Hier erfolgt die Aufarbeitung der Hydroformylierungsschritte a) beider Reaktionsstufen in gemeinsamen Schritten b, c und d.

[0037] Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 3 dargestellt. In den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder ein Gemisch aus Kobaltkatalysator und Teilstrom 4 eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird zusammen mit dem Hydroformylierungsgemisch 18 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 als vereinigte Hydroformylierungsgemische entspannt, und das Entspannungsgas 7 (nicht verbrauchtes Synthesegas) nach der Entkobaltung 7 abgezogen. Nach der Entkobaltungsstufe 7 wird die organische Phase in

der Katalysatorabtrennung 8 vom Katalysator 9 befreit. Man erhält ein Gemisch 10, das die gebildeten Aldehyde, Alkohole und nicht umgesetzte Olefine enthält. Der Katalysator 9 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge und Ergänzung durch frischen Katalysator, in die beiden Teilströme 4 und 16 unterteilt. Teilstrom 4 wird in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 und Teilstrom 16 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 zurückgeführt. Der entkaltete Hydroformylierungsaustag 10 wird in der Trennstufe 11 in die Kohlenwasserstofffraktion 12 und den Rohaldehyd 14 aufgetrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 12, die die nicht umgesetzten Olefine enthält, wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge 13 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder sonstigen nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 15 und wässriger Lösung einer Kobaltverbindung oder einem Gemisch aus Kobaltkatalysator und Wasser 16 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 eingeleitet. Der Rohaldehyd 14 wird in der Hydriereinheit 19 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 20 hydriert werden. Dieser kann wiederum in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden.

[0038] In dieser Verfahrensvariante kann die Extraktion e) zwischen der Katalysatorabtrennung 8 und der destillativen Aufarbeitung 11 im Reaktor 21 mit dem Zulauf 22, und/oder zwischen der destillativen Aufarbeitung 11 und der Hydrierstufe 19 im Extraktionsreaktor 23 mit dem Wasserzulauf 24 erfolgen. Bevorzugt wird die letztere Variante durchgeführt.

[0039] Auch bei der Variante 3 ist es möglich, die Ausschleusung von gesättigten Kohlenwasserstoffen über eine separate Aufarbeitung eines Teilstroms des Hydroformylierungsgemisches 18 durchzuführen, zum Beispiel durch destillative Abtrennung der Leichtsieder.

[0040] Wie bei den Varianten 1 und 2 kann die Kobalthaltige Extraktionslösung entweder ausgeschleust (25) oder in den Katalysatorkreislauf (26) zurückgeführt werden.

[0041] Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die vereinigten Reaktoraussträge aller Hydroformylierungsschritte a) nur eine Entkaltungstufe b) und einen Katalysatorabtrennungsschritt c) und einen Olefin-Abtrennungsschritt f) durchlaufen, mit der Maßgabe, dass der in den Verfahrensschritten b) und c) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung aufgeteilt und die Hydroformylierungsschritte a) der einzelnen Verfahrensstufen zurückgeführt wird.

[0042] Die Extraktion e) kann in verschiedenen Stellen des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden. Es werden im folgenden zunächst die Reaktionsschritte a)–d) näher erläutert.

#### a) Hydroformylierungsreaktion

[0043] Die Reaktoren, in denen die Hydroformylierung durchgeführt wird, können in allen Verfahrensstufen gleich oder verschieden sein. Beispiele für einsetzbare Reaktortypen sind Blasensäulen, Schlaufenreaktoren, Strahldüsenreaktoren, Rührreaktoren und Rohrreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

[0044] Die Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen. Die Gemische können aus Olefinen gleicher, ähnlicher ( $\pm 2$ ) oder deutlich unterschiedlicher ( $> \pm 2$ ) C-Zahl bestehen. Als Olefine, die entweder in reiner Form, in einem Isomergemisch oder in einem Gemisch mit weiteren Olefinen anderer C-Zahl als Edukt eingesetzt werden können, seien beispiels-

weise genannt: 1-, 2- oder 3-Hexen, 1-Hepten, lineare Heptene mit innenständiger Doppelbindung (2-Hepten, 3-Hepten usw.), Gemische linearer Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, lineare Octene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Octene, 2- oder 3-Methylhepten, 1-Nonen, lineare Nonene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Nonene, 2-, 3- oder 4-Methyloctene, 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-Decen, 2-Ethyl-1-octen, 1-Dodecen, lineare Dodecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Dodecene, 1-Tetradecen, lineare Tetradecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Tetradecene, 1-Hexadecen, lineare Hexadecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Hexadecene. Geeignete Edukte sind weiterhin u. a. das bei der Dimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Hexene (Dipropen), das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Octene (Dibuten), das bei der Trimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Nonene (Tripropen), das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Dodecene (Tetrapropen oder Tributen), das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende Hexadecen-Gemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher ( $\pm 2$ ) C-Zahl. Weiterhin können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt worden sind, eingesetzt werden. Darüber hinaus können Olefine, die durch Olefin-Metathese oder durch andere technische Prozesse hergestellt worden sind, verwendet werden. Bevorzugte Edukte sind Gemische isomerer Octene-, Nonene-, Dodecene- oder Hexadecene, d. h. Oligomere von niedrigen Olefinen, wie n-Butenen, Isobuten oder Propen. Andere ebenfalls gut geeignete Edukte sind Oligomere aus C<sub>5</sub>-Olefinen.

[0045] Für die Oligomerisierung von Butenen zu im Wesentlichen C<sub>8</sub>-Olefinen enthaltenden Gemischen gibt es im Prinzip drei Verfahrensvarianten. Lange bekannt ist die Oligomerisierung an sauren Katalysatoren, wobei technisch z. B. Zeolithe oder Phosphorsäure auf Trägern eingesetzt werden. Hierbei werden Isomergemische von verzweigten Olefinen erhalten, die im Wesentlichen Dimethylhexene darstellen (WO 92/13818). Ein ebenfalls weltweit ausgeübtes Verfahren ist die Oligomerisierung mit löslichen Nickelkomplexen, bekannt als DIMERSOL-Verfahren (siehe J. Schulze, M. Homann, "C<sub>4</sub>-Hydrocarbons and Derivates", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1989, S. 69 und B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds"; Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York 1996). Die dritte Verfahrensvariante ist die Oligomerisierung an Nickel-Festbett-Katalysatoren; eines dieser Verfahren ist der OCTOL-Process (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1) Seite 31–33).

[0046] Für die erfindungsgemäße Herstellung eines C<sub>9</sub>-Alkoholgemischs, das sich insbesondere für die Darstellung von Weichmachern eignet, wird bevorzugt ein C<sub>8</sub>-Olefingemisch, das aus linearen Butenen nach dem OCTOL-Process gewonnen worden ist, eingesetzt.

[0047] Die Hydroformylierung der Olefine erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren, bevorzugt unmodifizierte Katalysatoren wie HCo(CO)<sub>4</sub> und/oder Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> und von Wasser. Es kann sowohl vorgebildeter Katalysator oder ein Katalysatorvorläufer, wie eine Kobaltverbindung, aus der im Reaktor der eigentliche Katalysator entsteht, in den Hydroformylierungsreaktor eingespeist werden.

[0048] Wenn der fertige, aktive Katalysator (z. B.  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und/oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) eingesetzt wird, wird Wasser, Olefin, Katalysator und Synthesegas dem Reaktor zugeführt. Wasser kann dabei schon vor dem Reaktor in das Olefin dispergiert werden, beispielsweise durch Verwendung eines Statkmischers. Es ist jedoch auch möglich, alle Komponenten erst im Reaktor zu vermischen.

[0049] Die Menge an Wasser im Hydroformylierungsreaktor kann im weiten Bereich variiert werden. Durch Einstellen des Mengenverhältnisses von Wasser und Olefin und der Reaktionsparameter, beispielsweise Temperatur, kann im flüssigen Hydroformylierungsaustag Wasser homogen gelöst oder zusätzlich dispergiert sein.

[0050] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Bildung des Katalysators ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und/oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) im Hydroformylierungsreaktor bevorzugt. Beispielsweise wird ein solcher Prozess in DE 196 54 340 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe, wie die Kobaltsalzlösung, die organische Phase und das Synthesegas, gleichzeitig, vorzugsweise mit Hilfe einer Mischdüse, im Gleichstrom von unten in den Reaktor eingebracht.

[0051] Als Kobaltverbindungen werden bevorzugt Kobaltsalze wie Formiate, Acetate oder Salze von Carbonsäuren, die wasserlöslich sind, verwendet. Besonders bewährt hat sich Kobaltacetat, das als wässrige Lösung mit einem Kobalt-Gehalt von 0,5 bis 3 Massen-% vorzugsweise von 0,8 bis 1,8 Massen-%, gerechnet als Metall, eingesetzt wird. Ein weitere bevorzugte Einsatzlösung für die Herstellung des Katalysators ist die wässrige Kobaltsalzlösung, die im Trennungsschritt c) anfällt.

[0052] Die im Hydroformylierungsreaktor gewünschte Wassermenge kann mit der Kobaltsalzlösung eingebracht werden, deren Konzentration in weitem Bereich variiert werden kann. Es ist jedoch auch möglich, neben der Kobaltsalzlösung zusätzliches Wasser einzuspeisen.

[0053] Eine besondere Bedeutung wird bei dem kobaltkatalysierten Verfahren der Dosierung der Ausgangsstoffe in den Reaktor beigemessen. Die Dosiervorrichtung muss eine gute Phasenvermischung und die Erzeugung einer möglichst hohen Phasenaustauschfläche gewährleisten. Ferner vorteilhaft, den Reaktorraum der Hydroformylierungsreaktoren durch den Einbau von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4, senkrecht zur Fließrichtung des Reaktanden- und Produktstromes angeordneten Lochblechen zu unterteilen. Durch die Reaktorkaskadierung wird die Rückvermischung gegenüber der einfachen Blasensäule stark vermindert und das Strömungsverhalten dem eines Rohreaktors angenähert. Diese verfahrenstechnische Maßnahme hat zur Folge, dass sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität der Hydroformylierung verbessert werden.

[0054] Genaue Angaben über Hydroformylierungsschritte können in DE 199 39 491 A1 und DE 10 13 5906.3 entnommen werden.

[0055] So wird gemäß DE 199 39 491 aus dem unteren Teil des Reaktors ein Teilstrom der flüssigen Mischphase (wässrige Kobaltsalzlösung/organische Phase) abgezogen und an einer höheren Stelle des Reaktors eingespeist.

[0056] Nach DE 10 13 5906.3 wird im Hydroformylierungsreaktor der Stand einer wässrigen Phase konstant gehalten, wobei die Konzentration an Kobaltverbindungen (berechnet als metallisches Kobalt) in dieser wässrigen Sumpffase im Bereich von 0,4 bis 1,7 Massen-% liegt.

[0057] In den Hydroformylierungsschritten können gleiche oder unterschiedliche Bedingungen eingestellt werden, bevorzugt sind Temperaturen von 100 bis 250°C und Drücke von 100 bis 400 bar. Besonders bewährt haben sich Temperaturen von 140 bis 210°C und Synthesegas-Drücke von 200 bis 300 bar. Das Volumenverhältnis vom Kohlen-

monoxid zum Wasserstoff im Synthesegas liegt im Allgemeinen zwischen 2 : 1 und 1 : 2, insbesondere im Volumenverhältnis von 1 : 1,5. Das Synthesegas wird vorteilhaft im Überschuss, zum Beispiel bis zu dem Dreifachen der stöchiometrischen Menge, verwendet.

[0058] Bei mehrstufigen Verfahrensvarianten wird die Hydroformylierung vorteilhaft in der ersten Verfahrensstufe, in der die reaktiveren Olefine umgesetzt werden, bei Temperaturen zwischen 140 bis 195°C, vorzugsweise bei 160 bis 185°C durchgeführt. In dieser Verfahrensstufe werden Olefin-Umsätze zwischen 20 und 95%, vorzugsweise zwischen 50 und 80% angestrebt.

[0059] Im flüssigen Hydroformylierungsaustag beträgt die Konzentration an Kobaltverbindungen (berechnet als metallisches Kobalt) 0,01 bis 0,5 Massen-%, insbesondere 0,02 bis 0,08 Massen-% (bezogen auf die Summe aus organischer und wässriger Phase).

[0060] Durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wasserzugabe ist der Wassergehalt im Eintrag des Hydroformylierungsreaktors nur schwierig zu bestimmen. Im folgenden werden daher Angaben über den Austrag des Reaktors gemacht, wobei der Wassergehalt im Reaktorausstrag praktisch gleichbedeutend mit dem Wassergehalt der flüssigen Phase während der Reaktion ist.

[0061] Die Wasserkonzentrationen in den flüssigen Hydroformylierungsaustträgen können zwischen 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere zwischen 0,5 bis 5 Massen-% liegen. Die Wassergehalte der Hydroformylierungsaustträge der einzelnen Stufen sind gleich oder verschieden. Bevorzugt ist das Wasser in den flüssigen Hydroformylierungsaustträgen homogen gelöst.

#### b) Katalysatorabtrennung

[0062] Der Produktaustrag werden nach Verlassen der Hydroformylierungsreaktoren auf 10 bis 15 bar entspannt und in die jeweiligen Trennstufe c) inklusive Entkobaltung b) geleitet. Im Entkobaltungsschritt b) wird der Produktaustrag (flüssige organische Phase) der Hydroformylierungsreaktion a) in Gegenwart von sauren, wässrigen Kobalt(II)-salzlösungen ("Prozesswasser") mit Sauerstoff-haltigen Gasen, insbesondere Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von 90 bis 160°C umgesetzt und so oxidativ von Kobalt-Carbonylkomplexen befreit. Die hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkomplexe werden so unter Bildung von Kobalt(II)-salzen zerstört. Die Entkobaltungsverfahren sind gut bekannt und in der Literatur ausführlich, wie z. B. von J. FALBE, in "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag (1980), Berlin, Heidelberg, New York, Seite 158 ff, beschrieben.

[0063] Die eingesetzte Lösung weist einen pH-Wert von 1,5 bis 4, 5 und einen Kobaltgehalt wie im Hydroformylierungsschritt, bevorzugt zwischen 0,8 bis 2,0 Massen-%, auf.

[0064] Die Entkobaltung b) wird vorzugsweise in einem mit Füllkörpern, wie z. B. Raschig-Ringen, befüllten Druckbehälter, in dem möglichst hohe Phasenaustauschfläche erzeugt wird, durchgeführt. Die praktisch kobaltfreie organische Produktphase wird in einem nachgeschalteten Trennbehälter, d. h. der eigentlichen Trennstufe c), von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase, das "Prozesswasser", die das zurückextrahierte, aus der organischen Phase wiedergewonnene Kobalt in Form von Kobaltacetat/formiat enthält, wird ganz oder nach Ausschleusung eines geringen Anteils in den Oxo-Reaktor der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt und vorzugsweise als Ausgangsstoff für die in-situ Herstellung der Kobalt-Katalysatorkomplexe verwendet.

[0065] Optional kann vor der Rückführung des Prozess-



wassers in den Hydroformylierungsreaktor ein Teil der überschüssigen Ameisensäure entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen Teil der Ameisensäure zu zersetzen, beispielsweise katalytisch, wie in DE 10 00 9207 beschrieben.

[0066] Weiterhin ist es möglich, aus der bei der Entkobaltung anfallenden Kobaltsalzlösung durch Vorcarbonylierung den eigentlichen Hydroformylierungskatalysator ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und/oder  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ) herzustellen und in den Hydroformylierungsreaktor zurückzuführen.

#### c) Destillative Auftrennung

[0067] Der organische Reaktionsaustrag, der nach dem Hydroformylierungsschritt und der Entkobaltung anfällt, enthält nicht umgesetzte Olefine, Aldehyde, Alkohole, Ameisensäureester und Hochsieder sowie Spuren an Kobaltverbindungen. Dieser Austrag wird einer Stofftrennung (Schritt f) zugeführt, bei der die Leichtsieder, vorzugsweise die nicht umgesetzten Olefine von den Wertprodukten (Aldehyd, Alkohol, Formiate) abgetrennt werden.

[0068] Die Abtrennung der Olefine von den Hydroformylierungsprodukten kann beispielsweise durch Destillation oder Wasserdampfdestillation erfolgen.

[0069] Die Leichtsiederfraktion (Kopffraktion) enthält die nicht umgesetzten Olefine, die durch Hydrierung von Olefinen entstandenen Paraffine, Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an Wertprodukten. Sie wird in den Hydroformylierungsschritt der nächsten Reaktionsstufe oder gegebenenfalls der letzten Reaktionsstufe geleitet. Optional wird das Wasser z. B. in einem Setzler abgetrennt und in die Entkobaltungsstufen oder die Extraktionsstufen zurückgeführt.

#### d) Hydrierung

[0070] Die nach Abtrennung der nicht umgesetzten Olefine enthaltene Fraktionen mit den Hydroformylierungsprodukten jeder Hydroformylierungsstufe können getrennt oder gemeinsam hydriert (Schritt d) werden.

[0071] Optional ist es möglich, das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch der letzten Stufe ohne eine Abtrennung der Olefine zu hydrieren. Schritt f) entfällt bei dieser Verfahrensvariante, zumindest in der letzten Stufe.

[0072] Man kann zur Hydrierung z. B. Kupfer-, Nickel-, Kupfer/Nickel-, Kupfer/Chrom-, Kupfer/Chrom/Nickel-, Zink/Chrom-, Nickel/Molybdän-Katalysatoren verwenden. Die Katalysatoren können trägerfrei sein, oder die hydrieraktiven Stoffe bzw. ihre Vorläufer können auf Träger, wie beispielsweise Aluminiumdioxid oder Siliciumdioxid, aufgebracht sein.

[0073] Bevorzugte Katalysatoren, an denen die Hydroformylierungsgemische hydriert werden, enthalten, jeweils 0,3 bis 15 Massen-% Kupfer und Nickel sowie als Aktivatoren 0,05 bis 3,5 Massen-% Chrom und vorteilhaft 0,01 bis 1,6 Massen-%, vorzugsweise 0,02 bis 1, 2 Massen-% einer Alkalikomponente auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Die Mengenangaben beziehen sich auf den noch nicht reduzierten Katalysator. Die Alkalikomponente ist optional.

[0074] Die Katalysatoren werden vorteilhaft in einer Form eingesetzt, in der sie einen geringen Strömungswiderstand bieten, z. B. in Form von Granalien, Pellets oder Formkörpern, wie Tabletten, Zylindern, Strangextrudate oder Ringen. Sie werden zweckmäßig vor ihrem Einsatz aktiviert, z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

[0075] Die Hydrierung, bevorzugt eine Flüssigphasenhy-

drierung, wird im Allgemeinen unter einem Gesamtdruck von 5 bis 100 bar durchgeführt, insbesondere zwischen 15 und 50 bar durchgeführt. Eine Hydrierung in der Gasphase kann auch bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden, mit entsprechend großen Gasvolumina. Werden mehrere Hydrierungsreaktoren eingesetzt, können die Gesamtdrucke in den einzelnen Reaktoren innerhalb der genannten Druckgrenzen gleich oder verschieden sein.

[0076] Die Reaktionstemperaturen liegen bei Hydrierung in flüssiger oder gasförmiger Phase in der Regel zwischen 120 und 220°C, insbesondere zwischen 140 und 180°C. Beispiele für solche Hydrierungen sind in den Patentanmeldungen DE 198 42 369 und DE 198 42 370 beschrieben.

[0077] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung optional in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Das benötigte Wasser kann im Reaktorzulauf enthalten sein. Es ist jedoch auch möglich, Wasser an geeigneter Stelle in die Hydrierapparatur einzuspeisen. Bei Gasphasenhydrierung wird Wasser zweckmäßig in Form von Wasserdampf zugeführt. Ein bevorzugtes Hydrierverfahren ist die Flüssigphasenhydrierung unter Zusatz von Wasser, wie sie beispielsweise in DE 10 06 2448.0 beschrieben ist.

[0078] Die Hydrierung wird bevorzugt bei einem Wassergehalt von 0,05 bis 10 Massen-%, insbesondere 0,5 bis 5 Massen-%, ganz besonders 1 bis 2,5 Massen-% durchgeführt. Der Wassergehalt wird am Hydrieraustrag bestimmt.

#### e) Extraktion

[0079] Um Spuren von Kobaltverbindungen zu entfernen, ist es zweckmäßig, die der Hydrierung zugeführten Ströme, d. h. die organischen Phasen aus dem Trennschritt c) oder die Aldehydhaltigen Sumpffractionen aus Schritt f) getrennt oder gemeinsam einer oder mehreren Extraktionen mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit zu unterwerfen.

[0080] Die Extraktionen e) können vor und/oder nach der oder den destillativen Abtrennungen f) erfolgen. Zweckmäßig erfolgt nur eine Extraktion direkt vor der Hydrierstufe d).

[0081] Die Kobaltrestgehalte in der organischen Phase liegen üblicherweise zwischen 1 und 5 ppm Kobalt. Bei einer Betriebsstörung, z. B. bei einer nicht optimal arbeitenden Phasentrennung, können die Restmengen an Kobalt in der organischen Phase auch deutlich höhere Werte annehmen.

[0082] Durch die erfindungsgemäße Extraktion wird der Restgehalt an Kobaltverbindungen aus den organischen Phasen so weit entfernt, dass deren Gehalt an Kobaltverbindungen (berechnet als Kobalt) bis auf unter 0,5 Massen-ppm, insbesondere unter 0,2 Massen-ppm, ganz besonders unter 0,1 Massen-ppm gesenkt wird. Dadurch kann der spezifische Verbrauch des Gesamtprozesses an Kobaltverbindungen gesenkt werden und der Rückgang der Aktivität des Hydrierkatalysators durch Ablagerung von Kobalt oder Kobaltverbindungen verringert werden, wodurch längere Katalysatorstandzeiten erreicht werden.

[0083] Ohne den erfindungsgemäßen zusätzlichen Extraktionsschritt liegen die typischen Katalysatorstandzeiten bei ca. 2 bis 3 Jahren. Diese Standzeiten können bei erhöhten Kobalt-Restgehalten, z. B. durch Betriebsstörungen verursacht, bis auf ein halbes Jahr verkürzt werden.

[0084] Nach bisher vorliegenden Erfahrungen kann die Katalysatorstandzeit durch die erfindungsgemäße Extraktion der Kobalt-Restgehalte deutlich verlängert, d. h. mindestens verdoppelt, werden.

[0085] Für die Extraktion der Kobaltverbindungen aus den Aldehydhaltigen Gemischen, die der Hydrierung zugeführt werden, können die dem Fachmann bekannten Extraktionsapparate, wie beispielsweise einfache Extraktionsko-

lonnen, Siebbodenkolonnen, Füllkörperkolonnen oder Kolonnen mit bewegten Einbauten eingesetzt werden. Beispiele für Extraktionsapparate mit bewegten Einbauten sind u. a. der Drehscheibextraktor und die Scheibelkolonne. Ein weiterer Apparat, der insbesondere bei hohen Durchsätzen für die Extraktion eingesetzt wird, ist der sogenannte Mischer-Abscheider-Extraktor (mixer-settler-extractor). Es können auch zwei oder mehrere Extraktoren gleicher oder unterschiedlicher Bauart miteinander kombiniert sein.

[0086] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Extraktion der Kobaltverbindungen vorzugsweise als Gegenstromextraktion durchgeführt. Dabei wird als Extraktor vorzugsweise eine Siebboden- oder Füllkörperkolonne, ganz besonders bevorzugt eine Siebbodenkolonne, eingesetzt. Das Extraktionsmittel (Aufnehmerphase) wird als die schwerere Phase in der Nähe des oberen und die Kobalt-haltige organische Aldehyd-haltige Phase (Abgeberphase) als die leichtere Phase in der Nähe des unteren Kolonnenendes zugeführt.

[0087] Die Aufnehmerphase wird bevorzugt im geraden Durchgang oder unter Rückführung (Kreisfahrweise) der Extraktionskolonne zugeführt. Die Kobaltkonzentration (berechnet als Kobalt) im Extrakt (Kolonne verlassende Aufnehmerphase) liegt unter 2 Massen-%, insbesondere unter 1 Massen-%, ganz besonders unter 0,5 Massen-%.

[0088] Bei Kreislauffahrweise, z. B. bei Mischer-Abscheider-Extraktion, werden dementsprechend die Kobaltkonzentrationen der Aufnehmerphase derart begrenzt, dass die oben genannten Kobaltwerte im Extrakt nicht überschritten werden.

[0089] Das Durchsatzverhältnis (Masse/Masse) zwischen organischer Phase und frischer wässriger Phase liegt zwischen 200/1 und 5/1, vorzugsweise zwischen 100/1 und 25/1. Die Extraktionskolonne wird bevorzugt in der Weise betrieben, dass die organische Phase die dispergierte Phase ist. Dazu kann es zweckmäßig sein, spezielle Einlassvorrichtungen zu verwenden, die bewirken, dass die organische Phase in Form von kleinen Tröpfchen in die Extraktionskolonne eingebracht wird.

[0090] Die Extraktion wird bei Temperaturen zwischen 10 und 180°C, insbesondere zwischen 15 und 110°C, ganz besonders zwischen 40 und 90°C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen (ca. 100°C) wird, damit die beiden Phasen, insbesondere Wasser, in flüssiger Form vorliegen, unter Druck gearbeitet.

[0091] Neben (reinem) Wasser als Extraktionsmittel können als Wasser enthaltende Flüssigkeit für die Extraktion der Kobaltverbindungen wässrige Lösungen oder Gemische mit Wasser wie Wasser-Säure-Gemische, vorzugsweise Mineralsäuren oder Carbonsäuren wie Ameisensäure- oder Essigsäure-Wasser-Gemische, insbesondere wässrige Ameisensäure-Gemische, verwendet werden. Die Säurekonzentration der wässrigen Lösungen liegt zwischen 0,1 und 5 Massen-%, insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 Massen-%.

[0092] Um Verluste an Aldehyden durch Oxidation zu vermeiden, wird die Extraktion bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

[0093] Der pH-Wert des Extraktionsmittels liegt bevorzugt 7. Es ist ebenfalls möglich, ein Gemisch oder eine Lösung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, insbesondere dem herzustellenden Alkohol, einzusetzen.

[0094] Die Extraktion e) kann, wie in den Varianten 1-3 gezeigt, an verschiedenen Stellen des Verfahrens durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Extraktion e) einmal in jeder Verfahrensstufe oder nach der letzten Stufe, entweder vor oder nach der destillativen Auftrennung f), ganz besonders bevorzugt direkt vor der Hydrierung d) durchgeführt.

[0095] Es sind auch Verfahren möglich, bei denen die Ole-

fin-haltigen Austräge aus der destillativen Auftrennung selektiv hydriert oder dehydriert werden. Auch hier kann eine Extraktionsstufe e) vorgeschaltet werden.

[0096] Die mit Kobaltverbindungen beladenen Extrakte können an geeignete Stellen des Verfahrens zurückgeführt werden. Beispielsweise können die Extrakte in eine oder mehrere Entkobaltungsstufen eingespeist werden. Ein andere Möglichkeit besteht darin, die Extrakte in einen oder mehreren Hydroformylierungsreaktoren einzuleiten. Weiterhin können die Extrakte sowohl in eine oder mehrere Entkobaltungsstufen als auch in einen oder mehreren Hydroformylierungsreaktoren eingebracht werden. Alternativ können die Extrakte in die Trennstufen c) zurückgeführt werden.

[0097] Mit der Rückführung der Extrakte können Kobalt- und Wassermengen, die mit den organischen Phasen aus vorgeschalteten Stufen ausgetragen worden sind, ausgeglichen werden. Enthalten die Extrakte mehr Wasser als in den vorgeschalteten Stufen gebraucht wird, können die Extrakte vor der Rückführung aufkonzentriert werden, beispielsweise durch Abdestillieren von Wasser.

[0098] Die von Spuren an Kobaltverbindungen befreiten Aldehyd-haltigen Fraktionen werden schließlich in eine oder mehrere Hydrierstufen geleitet.

[0099] Das Hydrierprodukt oder die Hydrierprodukte werden in einer oder mehreren Destillationen zu den reinen Alkoholen aufgearbeitet. Bei hochsiedenden Alkoholen wird die Destillation bei verminderten Druck bevorzugt.

[0100] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkohole können beispielsweise als Lösemittel oder als Vorstufe für Weichmacher z. B. als Phthalsäureester oder Detergenzien verwendet werden.

[0101] Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

### Beispiele

#### Extraktion von Kobalt mit Wasser in einem Technikumsextraktor

[0102] Als Edukt für die Extraktionsversuche wurde ein Kobalt-haltiges Hydroformylierungsgemisch aus der Kobalt-katalysierten Dibuten-Hydroformylierung mit Kobalt-Restgehalten von 5 ppm verwendet. Das Hydroformylierungsgemisch enthielt 6,5 Gew.-% C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe, 35,6 Gew.-% C<sub>9</sub>-Aldehyde, 49,7% C<sub>9</sub>-Alkohole, 3,5 Gew.-% Isononylformiate und 4,5 Gew.-% Hochsieder.

[0103] In einem Technikumsextraktor aus Edelstahl (8000 mm Länge, 50 mm Durchmesser) mit 20 Siebböden wurden stündlich 50 kg des Hydroformylierungsgemisches (organische Phase) dem Extraktorsumpf zugeführt. In Gegenstrom zur organischen Phase wurden am Extraktorkopf stündlich als Extraktionsmittel 0,5 kg Wasser zugeleitet.

[0104] Die Extraktionsversuche wurden bei einer Temperatur von 85°C und einem Druck von 5 bar durchgeführt.

[0105] Nach Erreichen des stationären Betriebszustands wurden die wässrige Phase im Extraktorsumpf und die organische Phase am Reaktorkopf auf Kobalt-Gehalte untersucht.

[0106] Unter den gewählten Bedingungen wurden in wässriger Phase Kobalt-Gehalte von 492 ppm ( $\pm 10$  ppm) ermittelt. Die aus dem Extraktor abgehende organische Phase enthielt im Mittel 0,075 ppm ( $\pm 0,005$  ppm) Kobalt. Nach diesem Ergebnis können die Kobalt-Restgehalte in der organischen Phase durch eine Gegenstromextraktion mit Wasser um rund 98% reduziert werden.



1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte

- a) Kobalt-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,
- b) Behandlung des Hydroformylierungsgemisches mit Sauerstoff-haltigen Gasen in Gegenwart von sauren, wässrigen Kobalt(II)-salzlösungen,
- c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Kobalt-salze enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Aldehyde enthaltenden organische Phase,
- d) Hydrierung der Aldehyd-haltigen organischen Phase,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

- e) die organische Phase aus c) mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend einen weiteren Schritt

- f) vollständige oder teilweise destillative Auftrennung der organischen Phase aus b) in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehydhaltige Sumpffraktion,

wobei in Schritt e) die organische Phase aus c) und/oder die Aldehyd-haltige Sumpffraktion aus f) mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion (Schritt e) mit reinem Wasser durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion mit einer wässrigen Lösung oder Gemisch von Wasser mit einer Mineralsäure, einer Carbonsäure und/oder einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Wasser enthaltenden Flüssigkeit kleiner/gleich 7 ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) abgetrennte organische Phase vollständig oder teilweise in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt f) abgetrennte Leichtsiederfraktion ganz oder teilweise in Schritt a) zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt f) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt 1) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet, und die in den Schritten f) aller Reaktionsstufen abgetrennten Sumpffractionen in einem gemeinsamen Schritt d) hydriert werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt f) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und die organische Phase der Schritte b) beider Stufen in den Schritt

c) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt f) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b), c) und d) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

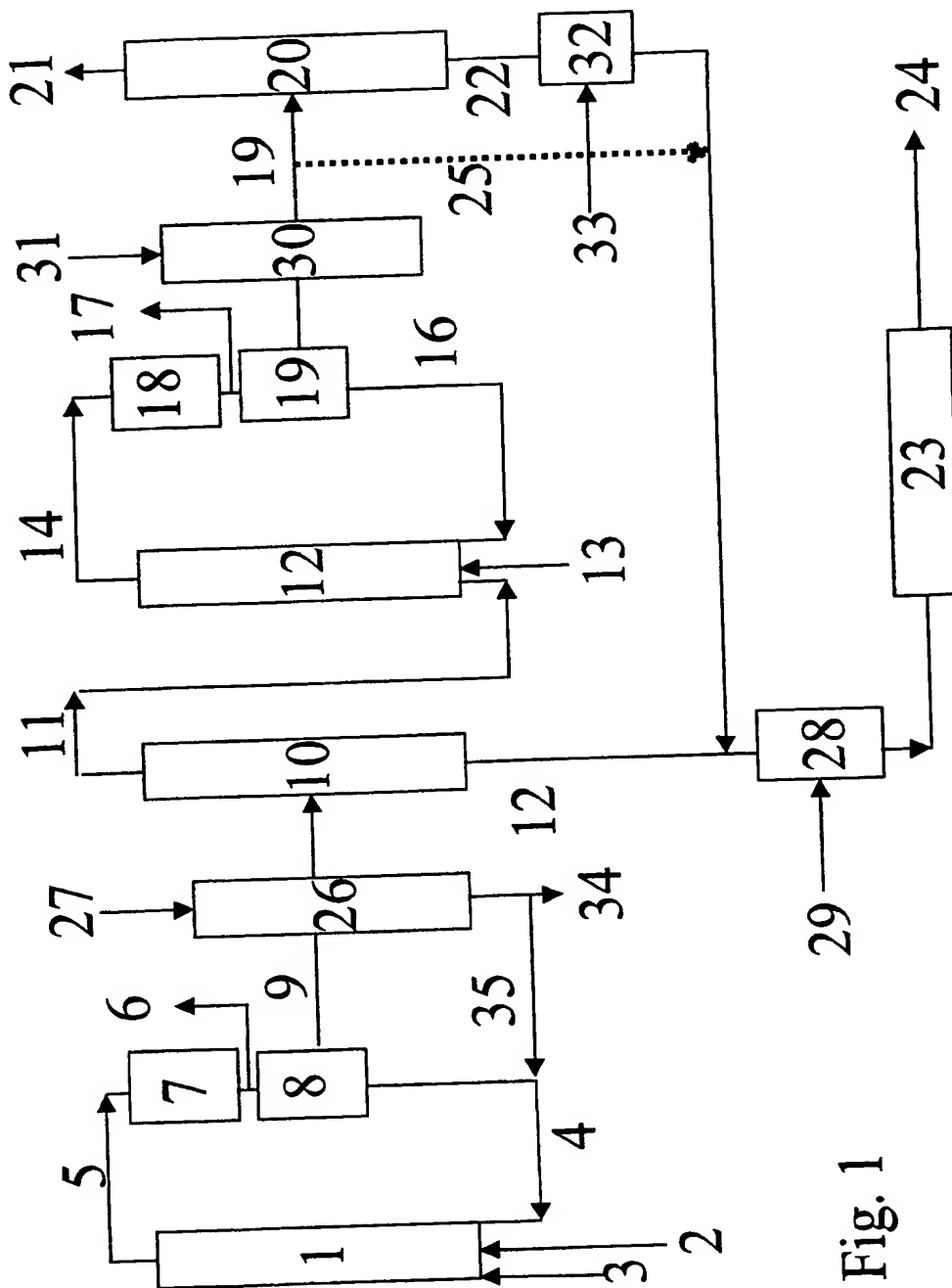


Fig. 1

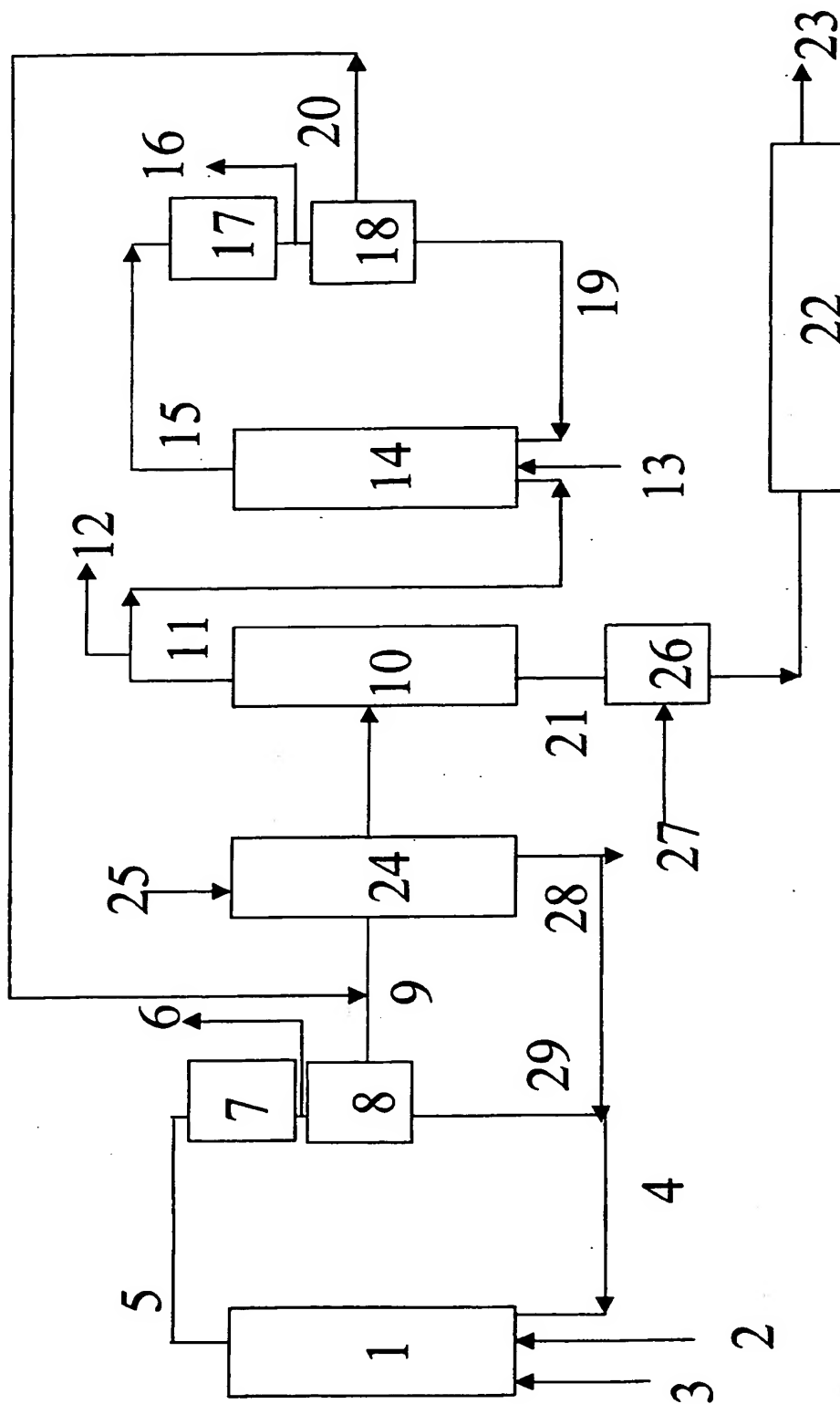


Fig. 2

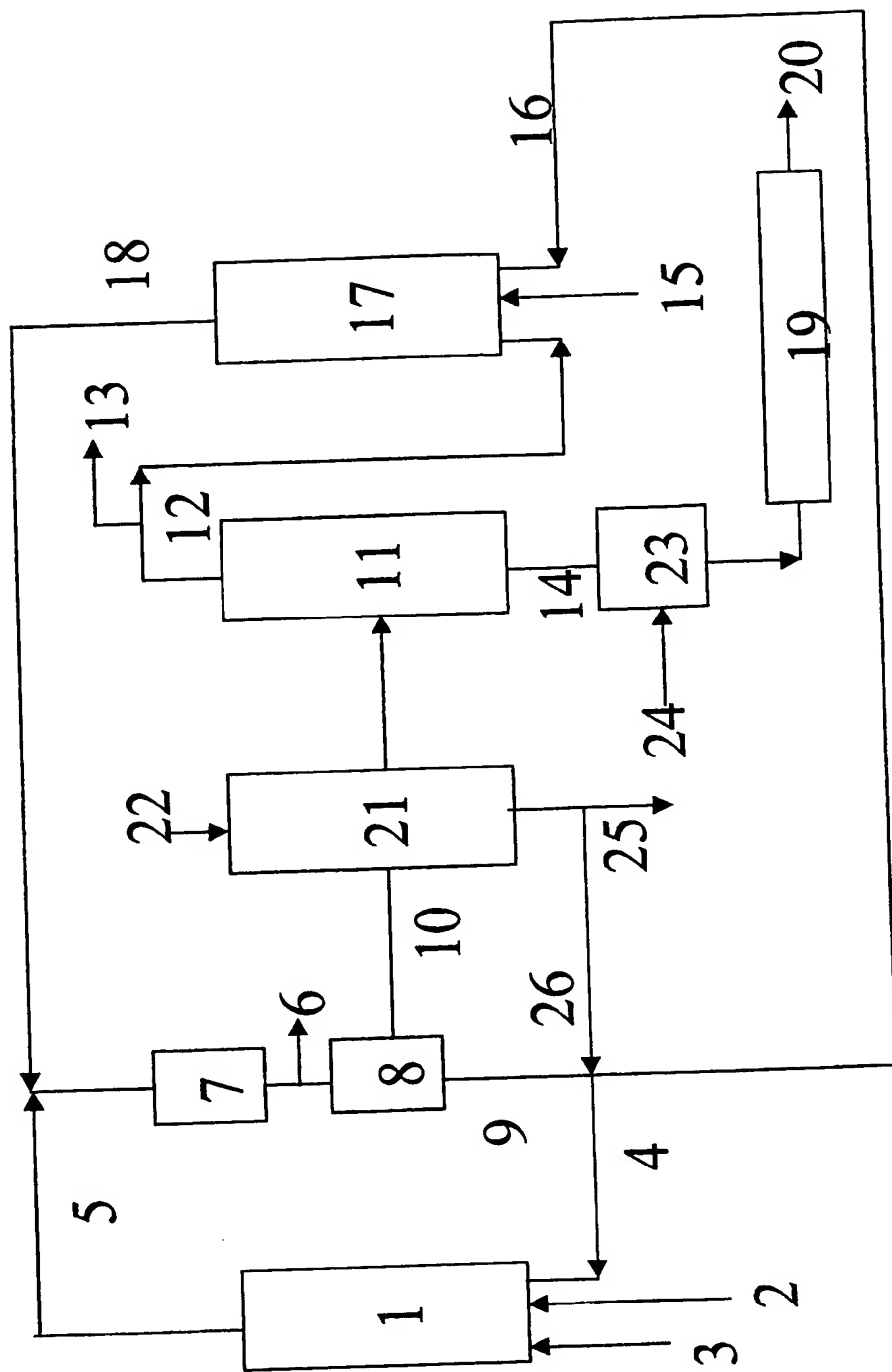


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**



THIS PAGE BLANK (USPTO)